

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 761 531

②1 N° d'enregistrement national : 98 03615

⑤1 Int Cl⁶ : H 01 M 10/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.03.98.

③0 Priorité : 25.03.97 JP 07223597; 25.03.97 JP 07223397.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.10.98 Bulletin 98/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UBE INDUSTRIES LTD SOCIETE DE DROIT JAPONAIS — JP.

⑦2 Inventeur(s) : HAMAMOTO TOSHIKAZU, HITAKA ATSUO, ABE KOJI, UENO YOSUKE, OHIRA NORIYUKI et WATANABE MASAHIKO.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 SOLUTION ELECTROLYTIQUE POUR PILE AU LITHIUM.

⑤7 L'invention concerne une solution électrolytique pour pile au lithium.

Cette solution électrolytique pour une pile au lithium comprend un solvant non aqueux et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.

Application notamment aux petites piles en forme de pièce de monnaie.

FR 2 761 531 - A1



L'invention concerne une solution électrolytique pour une pile ou une batterie secondaire au lithium apte à former une pile au lithium ayant notamment des caractéristiques de cycle supérieures et également ayant
5 des caractéristiques supérieures de pile telles que la capacité électrique et la stabilité de stockage.

Comme solution électrolytique pour une pile au lithium, on utilise une solution électrolytique non aqueuse formée par un solvant tel qu'un carbonate cyclique, un
10 carbonate à chaîne, un éther et un électrolyte contenant du fluor, tel que du LiPF_6 dissous dans cette solution, étant donné qu'il est approprié pour l'obtention d'une pile à haute tension et de grande capacité.

Cependant, une pile au lithium utilisant une telle
15 solution électrolytique non aqueuse ne présente pas toujours des caractéristiques satisfaisante comme par exemple des caractéristiques de cycle, la capacité électrique et la stabilité de stockage. Il est souhaitable de disposer d'une solution électrolytique pour une pile au
20 lithium, qui présente des caractéristiques de cycle supérieures et qui n'entraîne aucune réduction de performance de la pile.

Différents procédés ont été proposés pour améliorer les caractéristiques de piles. Par exemple la demande de
25 brevet japonais publiée sans examen N° 7-211349 décrit un procédé qui traite d'une solution électrolytique non aqueuse, dans laquelle un électrolyte contenant du fluor est dissous, avec un agent d'absorption du fluor, c'est-à-dire des oxydes métalliques tels que MgO pour obtenir une
30 teneur en acide libre (par exemple HF) de 20 à 25 ppm. Mais par le passé, on savait qu'une réaction d'un oxyde métallique et de HF entraîne la production d'un fluorure métallique et d'eau. En outre on sait que l'eau réagit avec les électrolytes contenant du fluor tels que LiPF_6 , LiBP_4 ,
35 LiAsF_6 , pour produire du HF . C'est pourquoi, dans le

procédé selon cette publication, il se pose le problème consistant en ce que la réaction entraîne la production d'eau, que la réaction d'hydrolyse de l'eau produite et du LiPF_6 dans l'électrolyte produit à nouveau du HF et que la
5 quantité de HF dans la solution électrolytique non aqueuse augmente à nouveau dans le temps. Par conséquent, il existe un besoin de disposer d'une pile au lithium qui fournisse un résultat encore supérieur.

D'autre part, en tant que procédé pour éliminer les
10 diols du carbonate cyclique, on connaît le procédé d'adsorption qui utilise un agent d'adsorption tel que du gel de silice, du charbon actif, de l'alumine activée ou un tamis moléculaire. Par exemple la demande de brevet japonais publiée sans examen N° 5-74485 décrit une solution
15 contenant un carbonate cyclique en tant que solvant pour un électrolytique non aqueux. Pour que la concentration des diols dans la solution électrolyte non aqueuse ne soit pas supérieure à 1500 ppm, on décrit un procédé de distillation de carbonate cyclique et un procédé de traitement au moyen
20 d'un agent d'adsorption. En outre, un procédé a été signalé, selon lequel on amène un carbonate cyclique contenant des diols en tant qu'impuretés en contact avec de la zéolite synthétique en présence d'un carbonate à chaîne pour éliminer les diols dans le carbonate cyclique. C'est-
25 à-dire que la demande de brevet japonais publiée sans examen N° 8-325208 décrit un procédé pour faire réagir de l'éthylèneglycol et un carbonate à chaîne avec de la zéolite en présence d'un carbonate cyclique et d'un carbonate à chaîne de manière à produire un monoalcool, et
30 éliminer cet alcool avec un tamis moléculaire.

Compte tenu des problèmes de la solution électrolytique connue pour des piles au lithium expliqués précédemment, la présente invention a pour but de fournir une solution électrolytique pour une pile au lithium
35 permettant de réaliser une pile au lithium, dans laquelle

la quantité de HF dans la solution électrolytique constituée par le solvant non aqueux et l'électrolyte contenant du fluor est réduite, et qui présente des caractéristiques supérieures, en particulier des caractéristiques de cycle supérieures.

Conformément à la présente invention, il est prévu une solution électrolytique pour une pile au lithium caractérisée en ce qu'elle comprend un solvant non aqueux et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.

Conformément à la présente invention, il est également prévu une solution électrolytique pour une pile au lithium caractérisé en ce qu'elle comporte un solvant non aqueux ayant une teneur en alcools inférieure à 50 ppm et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.

Selon la présente invention, il est prévu une solution comportant un solvant non aqueux possédant une teneur en diols inférieure à 20 ppm et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.

Conformément à la présente invention, il est en outre prévu une solution comportant un solvant non aqueux contenant une teneur en monoalcools inférieure à 30 ppm et un électrolyte, contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.

Selon un premier aspect, compte tenu du fait que, lorsque la teneur en HF dans la solution électrolytique augmente, les caractéristiques de cycle de la pile au lithium diminuent et qu'en outre des caractéristiques de la pile telles que la capacité électrique et la stabilité

de stockage diminuent également, les auteurs à la base de la présente invention ont étudié de quelle manière on peut réduire la teneur en HF dans un électrolyte contenant du fluor, comme par exemple le LiPF_6 disponible dans le commerce, qui contient 100 à 1000 ppm environ de HF, et en outre ont exécuté des études de grande ampleur sur la manière d'améliorer les caractéristiques de cycle.

En tant que résultant, on a trouvé que, même lorsqu'on utilise un électrolyte contenant du fluor entièrement purifié, du HF est à nouveau produit non seulement par l'action de la faible quantité d'humidité contenue dans le solvant à constante diélectrique élevée, tel que du carbonate d'éthylène, et un solvant à faible viscosité, tel que du carbonate de diméthyle, mais également par la faible quantité d'impureté, et que la teneur en HF dans la solution électrolytique préparée pour une concentration prédéterminée augmente dans le temps, ce qui altère les caractéristiques de cycle.

La présente invention a trait à une solution électrolytique pour une pile au lithium contenant un solvant non aqueux et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique pour une pile au lithium contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.

Selon le second aspect de la présente invention, en tenant compte du fait que, lorsque la teneur en HF dans la solution électrolytique augmente, les caractéristiques de cycle de la pile au lithium diminuent et qu'en outre des caractéristiques de la pile, telles que la capacité électrique et la stabilité de stockage diminuent également, les auteurs à la base de la présente invention ont effectué des études de grande ampleur sur la manière de réduire la teneur en HF dans une solution électrolytique.

En tant que résultat on a trouvé que les diols et les monoalcools contenus dans le solvant à constante

diélectrique élevées tel que le carbonate d'éthylène, et le solvant à faible viscosité, tel que le carbonate de diméthyle, réagissent graduellement avec l'électrolyte contenant du fluor, à une température ordinaire pour
5 produire du HF et on a trouvé que, par conséquent, le HF présent dans la solution électrolytique augmentait dans le temps, ce qui a pour effet que les caractéristiques de cycle de la pile s'altèrent.

La présente invention a trait à une solution
10 électrolytique pour une pile au lithium comprenant un solvant non aqueux contenant moins de 50 ppm d'alcool et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique pour une pile au lithium contenant moins de 30 ppm de HF.

15 Le solvant non aqueux utilisé dans la présente invention est de préférence constitué par un solvant à constante diélectrique élevée et un solvant à faible viscosité.

En tant que solvant à constante diélectrique
20 élevée, on peut mentionner par exemple des carbonates cycliques tels du carbonate d'éthylène (EC), du carbonate de propylène (PC), du carbonate de butylène (BC). Ces solvants à constante diélectrique élevée peuvent être utilisés seuls ou bien selon des combinaisons de deux types
25 ou plus.

Comme solvants à faible viscosité, on peut mentionner par exemple des carbonates à chaîne tels que le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de méthyléthyle (MEC), le carbonate de diéthyle (DEC), des éthers tels
30 que le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, le 1,2-diméthoxyéthane, le 1,2-diéthoxyéthane, le 1,2-dibutoxyéthane, des lactones telles que la γ -butyrolactone, des nitriles tels que l'acétonitrile, des esters tels que le propionate de méthyle, des amides telles
35 que la diméthylformamide. On peut utiliser ces solvants à

faible viscosité seuls ou bien selon des combinaisons de deux types ou plus.

Le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité sont choisis chacun librement et
5 utilisés en combinaison l'un avec l'autre. On notera que le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité sont utilisés dans un rapport volumique (solvant à constante diélectrique élevée:solvant à faible viscosité) compris de préférence entre 1:9 et 4:1, de façon
10 plus préférentielle entre 1:4 et 7:3.

En tant qu'électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium utilisé dans la présente invention, on peut mentionner par exemple un fluorophosphate tel que le LiPF_6 , un fluoroborate tel que
15 le LiBP_4 , un fluoroarsenate tel que le LiAsF_6 , ou un triflate tel que le $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, etc. On peut sélectionner et utiliser au moins un type de ces électrolytes, Ces électrolytes contenant du fluor sont utilisés à l'état dissous dans le solvant non aqueux indiqué précédemment en
20 des concentrations comprises habituellement entre 0,1 et 3M et de préférence entre 0,5 et 1,5M.

Selon le premier aspect de la présente invention, l'électrolyte pour une pile au lithium selon la présente invention contient de préférence le solvant non aqueux
25 indiqué précédemment et un électrolyte contenant du fluor apte à se dissocier en ion lithium, la teneur en HF dans l'électrolyte étant inférieure à 30 ppm et de préférence inférieure à 20 ppm et d'une manière particulièrement préférentielle inférieure à 15 ppm.

30 Les matériaux devant être utilisés dans la présente invention ont été purifiés au moyen des procédés indiqués ci-après, visant à éliminer l'humidité et une faible quantité d'impureté. Le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité, disponibles dans
35 le commerce et constituant le solvant non aqueux, sont de

préférence des solvants cristallisés dans le cas de matériaux tels que du carbonate d'éthylène, qui sont solides à la température ambiante, ou sont de préférence des solvants, qui ont été distillés avec un taux de reflux
5 compris entre 0,01 et 300 et un nombre théorique de plateaux de 5 à 90 dans le cas de matériaux tels que le carbonate de diéthyle, qui sont liquides à la température ambiante. La cristallisation est de préférence exécutée en utilisant un solvant, tel que l'acétonitrile, l'acétone et
10 le toluène. Les conditions de leur rectification diffèrent en fonction de la pureté de la substance disponible dans le commerce, que l'on utilise, et la purification est de préférence exécutée dans les conditions usuelles indiquées précédemment. On notera que, lors de la purification des
15 substances disponibles dans le commerce, il est possible d'utiliser une rectification à la place de la cristallisation et il est possible d'effectuer la cristallisation puis une rectification.

Ensuite, on purifie le solvant à constante
20 diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité constituant le solvant non aqueux, de préférence en utilisant respectivement un agent d'adsorption tel que des tamis moléculaires Molecular Sieves (nom de produit) 4A et/ou Molecular Sieves 5A pour éliminer l'humidité et la
25 faible quantité d'impuretés.

Après avoir mélangé dans un rapport prédéterminé le solvant à constant diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité, on peut en outre purifier le mélange au moyen d'une purification à l'aide d'un agent d'absorption
30 tel que les tamis moléculaires Molecular Sieves 4A et/ou Molecular Sieves 5A de la même manière que cela a été indiqué précédemment pour éliminer la faible quantité d'impuretés.

Dans le solvant non aqueux traité avec l'agent
35 d'adsorption de la manière indiquée précédemment, on

dissout un électrolyte contenant du fluor, tel que du LiPF_6 pour l'amener à une concentration déterminée. On purifie de préférence l'électrolyte contenant du fluor, tel que du LiPF_6 , avant utilisation, en exécutant un chauffage sous vide (30°C à 50°C , 1 à 10 heures).

Ci-après, on va expliquer de façon détaillée un procédé spécifique pour purifier le solvant non aqueux. On purifie le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité respectivement à l'aide de procédés similaires.

Comme agent d'adsorption que l'on peut utiliser lors de la purification, on peut mentionner du gel de silice, de l'alumine, du charbon actif, des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A, Molecular Sieves 5A, etc. Comme procédé de contact, on peut mentionner le procédé d'amenée continue du solvant non aqueux (désigné ci-après comme étant le "procédé continu") et le procédé consistant à ajouter l'agent d'adsorption au solvant non aqueux, puis à laisser le mélange reposer ou à l'agiter (procédé désigné ci-après sous l'expression "procédé discontinu").

Dans le cas du procédé continu, la durée de contact est de préférence comprise entre 0,1 et 4 heures en termes de vitesse spatiale horaire du liquide (LHSV). En outre, la température de contact est de préférence comprise entre 10°C et 60°C . Dans le cas du procédé discontinu, il est préférable d'ajouter 0,1 à 30 % en poids du solvant non aqueux et d'effectuer le traitement pendant 0,5 à 24 heures. Lorsqu'il existe une grande quantité d'impuretés à l'état de traces contenues dans le solvant non aqueux, on peut répéter la distillation ou la cristallisation, ou bien on peut allonger le temps de séjour ou le temps de contact dans le procédé à adsorption afin de garantir une purification suffisante et de régler la teneur en HF dans l'électrolyte à moins de 30 ppm.

Lorsqu'on utilise les tamis moléculaires Molecular

Sieves 4 A, parmi les agents d'adsorption, la capacité sélective d'adsorption de l'humidité ou des impuretés est élevée et le temps de traversée par adsorption est long, de sorte que cet agent d'adsorption est préférable.

5 Les procédés de purification et les conditions de purification diffèrent en fonction des types et des puretés des substances utilisées, mais il est nécessaire d'éliminer autant que cela est possible l'alcool et d'autres impuretés contenus dans le solvant à constante
10 diélectrique élevée ou le solvant à faible viscosité, et de purifier et d'éliminer le HF contenu dans le sel électrolytique, c'est-à-dire le LiPF_6 ou un autre électrolyte contenant du fluor. La quantité de HF dans la solution électrolytique pour une pile au lithium utilisant
15 ces matériaux est inférieure à 30 ppm. En particulier, après la préparation de la solution électrolytique, il ne se produit presque aucun accroissement de la quantité de HF dans la solution électrolytique, dans le temps. Lorsqu'on forme la pile au lithium, les caractéristiques de cycle
20 sont améliorées.

Dans le second aspect de la présente invention, la solution électrolytique pour une pile au lithium selon la présente invention comprend un solvant non aqueux et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions
25 lithium, caractérisé en ce que la teneur en alcools dans le solvant non aqueux est inférieure à 50 ppm, et en particulier la teneur en diols est inférieure à 20 ppm et la teneur en monoalcools est inférieure à 30 ppm, la quantité de HF dans l'électrolyte pour une pile au lithium
30 constituée par ce solvant non aqueux et un électrolyte contenant du fluor étant inférieure à 30 ppm et de préférence inférieure à 20 ppm et d'une manière particulièrement préférable, inférieure à 15 ppm.

Les alcools pouvant être utilisée conformément à la
35 présente invention incluent des diols et des monoalcools.

Des exemples des diols sont l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le diéthylèneglycol, etc. Des exemples des monoalcools sont l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool 1-propylique, etc.

5 Ces alcools sont inclus à l'état de traces en tant qu'impureté dans les carbonates cycliques ou les carbonates à chaîne devant être utilisés en tant que solvants non aqueux.

En effet, les carbonates cycliques sont fabriqués
10 habituellement en faisant réagir des diols et des carbonates à chaîne ou en faisant réagir des composés d'oxyrane (par exemple l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène) et du gaz carbonique. Pendant ces réactions, les diols de départ restent dans les carbonates cycliques
15 résultants sous la forme d'un polluant, ou les composés d'oxyrane de départ sont hydrolysés en les diols correspondants, qui restent ensuite en tant que substances polluantes dans les carbonates cycliques résultants. D'autres part, les carbonates à chaîne sont habituellement
20 fabriqués au moyen de la réaction de monoalcools et de gaz carbonique au moyen des réactions de monoalcools et de phosgène, ou au moyen de réactions d'alcoololyse, de monoalcools et d'autres carbonates à chaîne. Dans ces réactions, les monoalcools de départ restent en tant que
25 substances polluantes dans les carbonates à chaîne résultants. En outre, on fait réagir les carbonates cycliques et les carbonates à chaîne avec de l'eau pour former des alcools et du gaz carbonique. En particulier, des carbonates cycliques sont aisément hydrolysés
30 lorsqu'ils sont en contact avec des quantités d'eau à l'état de traces. Pour les différentes raisons mentionnées précédemment, les conditions réelles sont telles que les carbonates cycliques et les carbonates à chaîne contiennent inévitablement des quantités à l'état de traces d'alcools,
35 en tant qu'impureté.

Les substances devant être utilisés dans la présente invention ont été purifiées au moyen des procédés indiqués ci-après servant à éliminer les alcools. Le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité, qui sont disponibles dans le commerce et constituent le solvant non aqueux, sont de préférence des solvants qui ont cristallisé dans le cas de substances telles que le carbonate d'éthylène, qui sont solides à la température ambiante, ou sont de préférence des solvants que l'on a distillés avec un taux de reflux de 0,01 à 300 et un nombre théorique de plateaux de 5 à 90 dans le cas de substances telles que le carbonate de diéthyle, qui sont liquides à la température ambiante. La cristallisation est exécutée de préférence en utilisant un solvant tel que l'acétonitrile, l'acétone et le toluène. Les conditions de la rectification diffèrent en fonction de la pureté de la substance disponible dans le commerce, qui est utilisée, mais la purification est exécutée de préférence dans les conditions usuelles indiquées précédemment. On notera que, lors de la purification d'une substance disponible dans le commerce, il est possible d'utiliser une rectification à la place de la cristallisation et il est possible d'effectuer la cristallisation, puis la rectification.

Ensuite, le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité, qui constituent le solvant non aqueux, sont purifiés de préférence respectivement par un agent d'adsorption tel que des tamis moléculaires Molecular Sieves (nom de produit) 4A et/ou Molecular Sieves 5A, pour l'élimination des alcools.

Après avoir mélangé dans un rapport prédéterminé le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité, on peut purifier de façon supplémentaire le mélange en effectuant une purification avec un agent d'adsorption tel que des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A et/ou Molecular Sieves 5A, de la même manière que

cela a été indiqué précédemment pour éliminer les alcools.

Dans le solvant non aqueux traité avec l'agent d'adsorption de la manière indiquée précédemment, on dissout un électrolyte contenant du fluor, tel que du
5 LiPF_6 , pour obtenir une concentration prédéterminée.

Ci-après, on va donner une description détaillée d'un procédé spécifique pour purifier le solvant non aqueux. On purifie respectivement le solvant à constante diélectrique élevée et le solvant à faible viscosité
10 respectivement en utilisant des procédés similaires.

On peut mentionner comme agent d'adsorption que l'on peut utiliser dans la purification, le gel de silice, l'alumine, le charbon actif, des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A, Molecular Sieves 5A, etc. Comme
15 procédé de contact, on peut mentionner le procédé d'amenée continue du solvant non aqueux (désigné ci-après comme étant le "procédé continu") et le procédé consistant à ajouter l'agent d'adsorption au solvant non aqueux puis à laisser le mélange reposer ou à l'agiter (procédé désigné
20 ci-après sous l'expression "procédé discontinu").

Dans le cas du procédé continu, la durée de contact est de préférence comprise entre 0,1 et 4 heures en termes de vitesse spatiale horaire du liquide (LHSV). En outre, la température de contact est de préférence comprise entre
25 10°C et 60°C . Dans le cas du procédé discontinu, il est préférable d'ajouter 0,1 à 30 % en poids du solvant non aqueux et d'effectuer le traitement pendant 0,5 à 24 heures. Lorsqu'il existe une grande quantité d'impuretés à l'état de traces contenues dans le solvant non aqueux, on
30 peut répéter la distillation ou la cristallisation, ou bien on peut allonger le temps de séjour ou le temps de contact dans le procédé à adsorption afin de garantir une purification suffisante et de régler la teneur en HF dans l'électrolyte à moins de 50 ppm. Lorsqu'on utilise les
35 tamis moléculaires Molecular Sieves 4 A, parmi les agents

d'adsorption, la capacité sélective d'adsorption de l'humidité ou des impuretés est élevée et le temps de traversée par adsorption est long, de sorte que cet agent d'adsorption est préférable.

5 Les procédés de purification et les conditions de purification diffèrent en fonction des types des substances utilisées et des types et des quantités des alcools
10 contenus dans ces substances, de sorte qu'il est nécessaire de sélectionner de façon appropriée le procédé approprié de purification ou les conditions appropriées de purification. La teneur en alcool dans le solvant non aqueux préparé en utilisant ces substances devient inférieure à 50 ppm, alors que la teneur en HF dans la solution électrolytique constituée par le solvant non aqueux et l'électrolyte
15 contenant du fluor devient inférieure à 30 ppm. En particulier, après la préparation de la solution électrolytique, il ne se produit presque aucun accroissement de la quantité de HF dans la solution électrolytique, dans le temps. Lorsqu'on forme la pile au
20 lithium, les caractéristiques de cycle sont améliorées.

Une pile au lithium utilisant la solution électrolytique pour pile au lithium selon l'invention présente d'excellentes caractéristiques de cycle et en outre possède des caractéristiques supérieures telles que
25 la capacité électrique et la stabilité de stockage. Les composants de la pile au lithium autres que la solution électrolytique ne sont pas particulièrement limités. On peut utiliser différents composants utilisés de façon classique.

30 Par exemple, comme matériau de cathode (matériau actif de cathode), on utilise au moins un métal choisi dans le groupe comprenant le chrome, le vanadium, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel et le lithium. Comme oxyde métallique composite, on peut mentionner le LiCoO_2 ,
35 LiMn_2O_4 , le LiNiO_2 etc.

On fabrique la cathode en malaxant le matériau de cathode indiqué ci-dessus avec du noir d'acétylène, du noir de carbone ou un autre agent d'électroconductivité et du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du fluorure de polyvinylidène (PVDF), ou un autre liant de manière à former un mélange de cathode, puis en laminant le mélange de cathode sur une feuille ou une tôle d'aluminium ou d'acier inoxydable, utilisée comme collecteur de charges, puis en faisant chauffer cette dernière à une température de 50 à 250°C environ pendant environ 2 heures sous vide.

En tant que matériau d'anode (matériau actif d'anode), on peut utiliser du lithium métallique, un alliage de lithium et des matériaux aptes à réaliser une intercalation et une désintercalation de Li tel qu'un matériau carboné (des carbones craqués thermiquement, des cokes, des graphites, des carbones vitreux, des composés polymères organiques frittés, des fibres de carbone, du carbone activé, etc.) ou des oxydes mixtes d'étain. On notera que l'on malaxe le matériau en forme de poudre tel qu'un matériau formé de carbone, avec un monomère éthylène-propylène-diène (EPDM), du polytétrafluoroéthylène (PTF), du fluorure de polyvinylidène (PVDF) ou un autre liant destiné à être utilisé en tant que mélange d'anode.

La structure de la pile au lithium n'est pas particulièrement limitée. On peut mentionner, à titre d'exemples, une pile en forme de pièce de monnaie ayant une cathode, une anode et un ou plusieurs séparateurs, et en outre une pile cylindrique, une pile prismatique, etc. utilisant une cathode, une anode et des séparateurs en forme de galets. On notera que l'on utilise, en tant que séparateur, un film microporeux connu, une étoffe tissée, un non tissé, etc. en une polyoléfine.

EXEMPLES

On va maintenant expliquer la présente invention de façon détaillée, mais sans que cette dernière soit limitée

aux exemples suivants.

Exemple I-1 : Préparation de l'électrolyte

On a cristallisé deux fois du EC disponible dans le commerce en utilisant de l'acétonitrile, puis on l'a traité
5 par adsorption à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (50°C, LHSV ; 1/h). D'autre part on a rectifié complètement du DMC avec un taux de reflux égal à 1 et avec un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on l'a
10 traité par adsorption avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A avec une vitesse LHSV de 1/h (25°). Ensuite, on a préparé le solvant non aqueux avec un rapport EC/DMC (rapport volumique) = 1:2. Dans ce dernier on a dissous du LiPF_6 , que l'on a chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la
15 quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était de 9 ppm. Au bout de 2 semaines, on a mesuré à nouveau la quantité de HF dans la solution électrolytique et à nouveau on a trouvé qu'il était égal à 9 ppm, c'est-à-dire qu'aucune modification ne s'était produite.

20 Fabrication de la pile au lithium et mesure des caractéristiques de la pile

On a mélangé du LiCoO_2 (matériau actif de cathode) en une quantité de 70% en poids, du noir d'acétylène (agent d'électroconductivité) en une quantité de 20 % en poids et
25 du polytétrafluoroéthylène (liant) en une quantité de 10 % en poids et on a ensuite mis en forme le mélange par compression pour fabriquer une cathode. On a mélangé du graphite naturel (matériau actif d'anode) en une quantité de 95 % en poids) et le monomère éthylène-propylène-diène
30 (liant) en une quantité de 5 % en poids et on a moulé le mélange par compression pour fabriquer une anode. On a utilisé un séparateur formé d'un film de polypropylène microporeux et on l'a imprégné avec la solution électrolytique ci-dessus pour fabriquer une pile en forme
35 de pièce de monnaie (diamètre 20 mm, épaisseur 3,2 mm).

On a utilisé cette pile en forme de pièce de monnaie et on l'a chargée et déchargée de façon répétée à la température ambiante (20°C) à l'aide d'un courant constant de 0,8 mA avec des limitations éventuelles d'une
5 tension de charge de 4,2 V et d'une tension de décharge de 2,7 V, à la suite de quoi le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était de 90 %.

Exemple I-2

On a rectifié respectivement du EC et du DMC
10 disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 1 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on a les a traités par adsorption au moyen de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A à 50°C pour le EC et à 25°C pour le DMC, avec une vitesse LHSV de 2/h pour chacun. Ensuite, on
15 a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volume) = 1:2 et on l'a traité par adsorption à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C) avec une vitesse LHSV de 2/h. On a ensuite dissous dans ce mélange, du LiPF₆ chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour
20 obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF de la solution électrolytique au bout d'un jour était de 10 ppm et cette quantité au bout de 2 semaines était de 10 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans
25 l'exemple I-1 une pile du type en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de charge au bout de 100 cycles était égal à 89 %.

Exemple I-3

On a fait cristalliser du EC disponible dans le commerce avec de l'acétonitrile, puis on l'a traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (50°C, LHSV: 2/h). D'autre part, on a rectifié complètement du DEC avec
35 un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux

égal à 30, puis on l'a traité par adsorption à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A avec une vitesse LHSV de 2/h (25°). Ensuite, on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DEC (rapport volumique) = 1:2 et on l'a traité (25°C) à l'aide tamis moléculaires Molecular Sieves 4A avec une vitesse LSHV égale à 2/h. Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était de 12 ppm et cette quantité au bout de 2 semaines était de 12 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple I-1, une pile du type en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 88 %.

Exemple I-4

On a rectifié respectivement du EC et du DMC disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30. Ensuite on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2, et on l'a traité à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (à 25°C avec une vitesse LHSV égale à 4/h) et avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (à 25°C avec une vitesse LHSV égale à 4/h). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour obtenir une concentration de 0,8 M. Il en résulte que la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était de 11 ppm et cette quantité au bout de 2 semaines était de 12 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple I-1, une pile du type en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux

de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 87 %.

Exemple I-5

On a traité du EC disponible dans le commerce à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (50°C, LHSV : 1/h). D'autre part, on a rectifié du DMC avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on l'a traité par adsorption à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV : 1/h).
10 Ensuite on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2 et on l'a traité par des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV : 2/h). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour obtenir une concentration de 0,8 M.
15 Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était de 15 ppm et cette quantité au bout de 2 semaines était de 17 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple I-1, une pile du type en forme
20 de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 85 %.

Exemple I-6

25 On a rectifié du EC et du DMC disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30. Ensuite on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2, et on l'a traité à l'aide de tamis moléculaires
30 Molecular Sieves 5A (25°C, LHSV: 4/h) et avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 4/h). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution
35 électrolytique au bout d'un jour était de 17 ppm et cette

quantité au bout de 2 semaines était de 24 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple I-1, une pile du type en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 80 %.

Exemple I-7

On a rectifié respectivement du EC et du 1,2-diméthoxyéthane (DME) disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 0,7 et un nombre théorique de plateaux égal à 3. Ensuite on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DME (rapport volumique) = 1:2, et on l'a traité à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (25°C, LHSV: 4/h) et avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 4/h). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 chauffé sous vide (40°C pendant 2 heures) pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était de 10 ppm et cette quantité au bout de 2 semaines était de 11 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple I-1, une pile du type en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 89 %.

Exemple comparatif I-1

On a mélangé du EC et du DMC, disponibles dans le commerce, pour préparer un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2, que l'on a ensuite traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (25°C). La vitesse LHSV était égale à 5/h. On a dissous dans ce solvant du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. En tant que résultat, la quantité de HF de la solution électrolytique au bout d'un jour était de 51 ppm et cette

quantité au bout de 2 semaines était de 78 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer une pile du type en forme de pièce de monnaie de la même manière que dans l'exemple I-1, et on l'a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était de 58 %.

Comme cela a été expliqué précédemment, conformément au premier aspect de la présente invention, il est possible de réaliser une solution électrolytique pour une pile au lithium, apte à former une pile au lithium ayant des caractéristiques de cycle supérieures et en outre également des caractéristiques de pile telles que la capacité électrique, la stabilité de stockage, supérieures.

Exemple II-1 : Préparation de l'électrolyte

On a fait cristalliser deux fois du EC disponible dans le commerce en utilisant de l'acétonitrile, puis on l'a traité par adsorption à l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (50°C, LHSV : 1/h). D'autre part on a rectifié complètement du DMC avec un taux de reflux égal à 1 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on l'a traité par adsorption avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A avec une vitesse LHSV égale à 1/h (25°C). Ensuite, on a préparé un solvant non aqueux présentant un rapport EC:DMC (rapport volumique) = 1:2. A cet instant, on n'a détecté aucun diol ni aucun monoalcool. Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour une obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans l'électrolyte au bout d'une journée était de 10 ppm. Au bout de 2 semaines, on a mesuré à nouveau la quantité de HF dans l'électrolyte et il s'est alors avéré qu'elle était égale à 10 ppm, c'est-à-dire qu'elle n'avait pas changé.

Fabrication d'une pile au lithium et mesure des caractéristiques de la pile

On a mélangé du LiCoO_2 (matériau actif de cathode)

en une quantité de 70 % en poids, du noir d'acétylène (agent d'électroconductivité) en une quantité de 20 % en poids et du polytétrafluoroéthylène (liant) en une quantité de 10 % en poids, puis on mis en forme ce mélange par compression pour fabriquer une cathode. On a mélangé du graphite naturel (matériau actif d'anode) en une quantité de 95 % en poids et un monomère éthylène-propylène-diène (liant) en une quantité de 5 % en poids, puis on a moulé ce mélange par compression pour préparer une anode. On a utilisé un séparateur formé d'un film de polypropylène microporeux et on l'a imprégné avec la solution électrolytique indiquée ci-dessus pour fabriquer une pile en forme de pièce de monnaie (diamètre 20 mm, épaisseur 3,2 mm).

On a utilisé cette pile en forme de pièce de monnaie et on l'a chargée et déchargée de façon répétée à la température ambiante (20°C) en utilisant un courant constante de 0,8 mA avec des limitations potentielles d'une tension de charge de 4,2 V et d'une tension de décharge de 2,7 V, à la suite de quoi le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 90 %.

Exemple II-2

On a rectifié respectivement du EC et du DMC disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 1 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on les a traités par adsorption avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A à 50°C pour le EC et à 25°C pour le DMC avec une vitesse LHSV égale pour chacun à 2/h. Ensuite, on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2 et on l'a traité par adsorption avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C) avec une vitesse LHSV égale à 2/h. Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 2 ppm et la teneur en monoalcools était égale à 1 ppm, et la teneur totale en

alcools était égale à 3 ppm. Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 11 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 11 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 88 %.

Exemple II-3

On a fait cristalliser du EC disponible dans le commerce avec de l'acétonitrile, puis on l'a traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (50°C, LHSV : 2/h). D'autre part, on a rectifié complètement du DEC avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on l'a traité par adsorption avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A avec une vitesse LHSV égale à 2/h (25°C). Ensuite, on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DEC (rapport volumique) = 1:2 et on l'a traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 2/h). Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 3 ppm, la teneur en monoalcools était égale à 2 ppm et la teneur totale en alcools était égale à 5 ppm). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 13 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 13 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 87 %.

Exemple II-4

On a rectifié respectivement du EC et du DMC disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30. Ensuite on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2 et on l'a traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (25°C, LHSV: 4/h) et des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 4/h). Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 3 ppm, la teneur en monoalcools était égale à 3 ppm et la teneur totale en alcools était égale à 6 ppm). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 13 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 14 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 87 %.

Exemple II-5

On a traité du EC disponible dans le commerce avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (50°C, LHSV: 1/h). D'autre part, on a rectifié du DMC avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, puis on l'a traité par adsorption avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 1/h). Ensuite, on a préparé un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2 et on l'a traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 2/h). Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 10 ppm, la teneur en monoalcools était égale à 11 ppm et la teneur totale en alcools était égale à 21 ppm). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la

solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 16 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 18 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce
5 de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 83 %.

Exemple II-6

10 On a mélangé du EC et du DMC rectifiés, disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 0,5 et un nombre théorique de plateaux égal à 30, pour obtenir un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2. On a traité ce mélange avec des tamis moléculaires Molecular
15 Sieves 5A (25°C, LHSV: 4/h), puis avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 4/h). Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 16 ppm, la teneur en monoalcools était égale à 19 ppm et la teneur totale en alcools était égale à 35 ppm). Dans ce
20 solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 18 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 25 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même
25 manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 79 %.

Exemple II-7

30 On a rectifié respectivement du EC et du 1,2-diméthoxyéthane (DME) disponibles dans le commerce avec un taux de reflux de 0,7 et un nombre théorique de plateaux égal à 3. Ensuite on a préparé un solvant non aqueux formé
35 de EC:DME (rapport volumique) = 1:2, et on l'a traité à

l'aide de tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (25°C, LHSV: 4/h) et avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 4A (25°C, LHSV: 4/h). Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 2 ppm, la teneur en monoalcools était égale à 0 ppm et la teneur totale en alcools était égale à 2 ppm). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 11 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 12 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 88 %.

Exemple comparatif II-1

On a mélangé du EC et du DMC, disponibles dans le commerce, pour préparer un solvant non aqueux formé de EC:DMC (rapport volumique) = 1:2, que l'on a ensuite traité avec des tamis moléculaires Molecular Sieves 5A (25°C). La vitesse LHSV était égale à 5/h. Alors la teneur en diols dans le solvant non aqueux était égale à 40 ppm, la teneur en monoalcools était égale à 45 ppm et la teneur totale en alcools était égale à 85 ppm). Dans ce solvant on a dissous du LiPF_6 pour obtenir une concentration de 0,8 M. Comme résultat, la quantité de HF dans la solution électrolytique au bout d'un jour était égale à 51 ppm et la quantité au bout de 2 jours était de 78 ppm. On a utilisé la solution électrolytique pour préparer de la même manière que dans l'exemple II-1 une pile en forme de pièce de monnaie, que l'on a chargée et déchargée de façon répétée, à la suite de quoi on a trouvé que le taux de maintien de la capacité de décharge au bout de 100 cycles était égal à 58 %.

Comme cela a été expliqué précédemment, conformément au second aspect de la présente invention, il

est en outre possible de réaliser une solution électrolytique pour une pile au lithium, apte à former une pile au lithium ayant des caractéristiques supérieures de cycle et présentant des caractéristiques de pile, telles
5 que la capacité électrique et la stabilité de stockage, supérieures.

REVENDICATIONS

1. Solution électrolytique pour une pile ou une batterie secondaire au lithium, caractérisé en ce qu'elle comporte un solvant non aqueux et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.
2. Solution électrolytique pour une pile ou batterie secondaire au lithium, caractérisée en ce qu'elle comporte un solvant non aqueux ayant une teneur en alcools inférieure à 50 ppm et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.
3. Solution électrolytique pour une pile ou batterie secondaire au lithium, caractérisée en ce qu'elle comporte un solvant non aqueux possédant une teneur en diols inférieure à 20 ppm et un électrolyte contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.
4. Solution électrolytique pour une pile ou batterie secondaire au lithium, caractérisée en ce qu'elle comporte un solvant non aqueux possédant une teneur en monoalcools inférieure à 30 ppm et un électrolyte, contenant du fluor, apte à se dissocier en ions lithium, la solution électrolytique contenant du HF en une teneur inférieure à 30 ppm.
5. Solution électrolytique pour une pile au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant non aqueux est constitué par (a) au moins un solvant à constante diélectrique élevée, choisi dans le groupe comprenant des carbonates cycliques, et (b) au moins un solvant à faible viscosité choisi dans le groupe comprenant des carbonates à

chaîne, des éthers, des lactones, des nitriles, des esters et des amides dans un rapport volumique (a):(b) = 1:9 à 4:1.

- 5 6. Solution électrolytique pour une pile au lithium selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'électrolyte contenant du fluor est au moins un électrolyte choisi dans le groupe comprenant des fluorophosphates, des fluoroborates, des fluoroarsenates et des triflates.

THIS PAGE BLANK (USPTO)